

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-169989

(43)公開日 平成9年(1997)6月30日

(51)Int.Cl.
C 10 M 169/00
// (C 10 M 169/00
101:02
105:02
115:08

識別記号 庁内整理番号

F I
C 10 M 169/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-348520

(22)出願日 平成7年(1995)12月20日

(71)出願人 000004204

日本精工株式会社
東京都品川区大崎1丁目6番3号

(72)発明者 横内 敏

神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号
日本精工株式会社内

(72)発明者 小泉 秀樹

神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号
日本精工株式会社内

(72)発明者 碓 賢一

神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号
日本精工株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

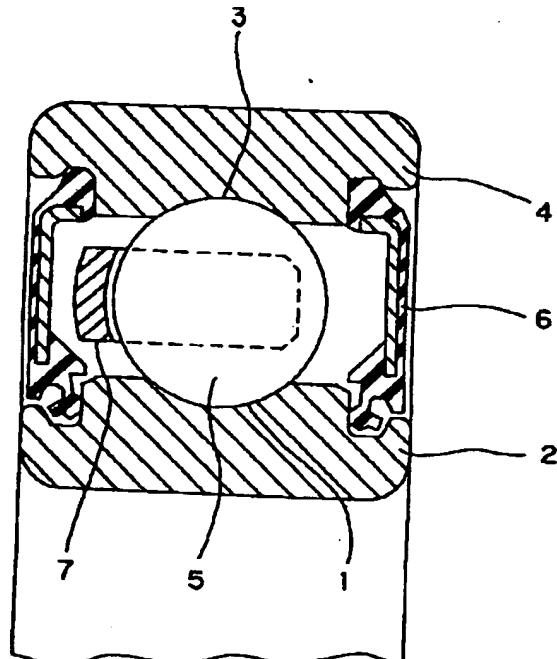
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グリース組成物

(57)【要約】

【課題】 従来以上に優れた耐はくり性を備えたグリース組成物を提供する。

【解決手段】 基油と、金属石けん系化合物またはウレア化合物から選択される増ちょう剤と、粒径2μm以下の無機系化合物充填剤とを含有することを特徴とするグリース組成物。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基油と、金属石けん系化合物またはウレア化合物から選択される増ちょう剤と、粒径2μm以下の無機系化合物充填剤とを含有することを特徴とするグリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はグリース組成物に関し、特にオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間アーリ、電動ファンモータ、水ポンプ等の自動車電装部品、エンジン補機等の転がり軸受に好適な耐はくり性を向上させたグリース組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車や各種動力装置の回転運動箇所、例えばオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間アーリ、電動ファンモータ、水ポンプ等の自動車電装部品やエンジン補機等には、一般に転がり軸受が使用される。図1は転がり軸受の一種である接触ゴムシール付密閉深溝玉軸受を示す要部断面図であるが、図示されるように、外周面に内輪軌道1を有する内輪2と、内周面に外輪軌道3を有する外輪4とを同心に配置し、内輪軌道1と外輪軌道3との間に保持器7を介して複数個の転動体(玉)5を転動自在に設けることで構成される。また、外輪4の両端部内周面には、それぞれ円輪状のシール6の外周縁を係止し、両シール6によってグリース(図示省略)を封じ込めるとともに、外部からの塵芥の進入や、軸受内部で発生したダストが外部に漏洩するのを防止している。

【0003】また、自動車は小型軽量化を目的としたFF車の普及により、更には居住空間拡大の要望により、エンジルーム空間の減少を余儀なくされ、前記に挙げたような電装部品、エンジン補機の小型、軽量化がよりいっそう進められている。加えて、前記各部品にも高性能、高出力化がますます求められている。しかし、小型化により出力の低下は避けられず、例えばオルタネータやカーエアコン用電磁クラッチでは、高速化することにより出力の低下分を補っており、それに伴って中間アーリーも同様に高速化することになる。更に、静肃性向上の要望によりエンジルームの密閉化が進み、エンジルーム内の高温化が促進されるため、前記各部品には高温に耐え得ることも必要となっている。

【0004】一方、自動車用転がり軸受に使用されるグリースには、従来より軸受潤滑寿命が長いこと、グリース漏れが少ないと、低温性能に優れること、錆止め性能に優れること、軸受音響性能に優れること等主として潤滑性に関する要求がなされてきている。この点に関して、例えば特開平3-79698号、特開平5-140576号および特開平6-17079号各公報には、高温・高速条件下における軸受潤滑寿命に優れる増ちょう剤として末端がシクロヘキシル基主体のジウレア化合物

2

が開示されている。しかし、前述したような高速化や高性能化に伴い、転がり軸受の軌道面(図1参照; 符号1、3)には高荷重が周期的に加わることとなり、それによるはくり防止が新たな重要課題となっている。このはくり防止効果に関して、前記各公報に開示された末端がシクロヘキシル基主体のジウレア化合物を増ちょう剤とするグリース組成物は、何れも早期にはくりを起こし、実用には至っていない。これに対して、はくり防止を目的とした高速転がり軸受用長寿命グリースの開発も行われており、例えば特開平5-98280号、特開平5-194979号および特開平5-263091号各公報には、増ちょう剤として末端が芳香族系炭化水素基主体のジウレア化合物を用いたグリース組成物が開示されているが、更なる耐はくり性の向上が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のグリース組成物は増ちょう剤を選定することにより耐はくり性を得ているが、増ちょう剤の選定だけでは自ずと限界があり、更なる向上には応え得るものではない。本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、従来以上に優れた耐はくり性を備えたグリース組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、はくりが発生する機構に関して研究を重ねた結果、はくりは軸受の共振等による負荷の増加と外輪が変形することによって発生する曲げ応力との相乗作用によって起こり、グリースによる軸受はくり寿命の延長は、転動体と軌道面に十分保持されたグリース膜がダンピング効果を示し、その結果共振時の振動レベルや最大転動体荷重が軽減されることによるものと考察した(NSKテクニカルジャーナルNo. 656, 1ページ, '93)。そして、グリース膜のダンピング効果を増大させることで、はくり防止効果を向上させることができることに着目した。グリース膜の形成能力を大きくし、衝撃荷重に対するダンピング効果を増大させるためには、増ちょう剤が形成するゲル構造を強化すればよく、そのための手段として、無機系化合物充填剤をグリース組成物に配合して前記ゲル構造を補強する方法が効果的であるとの結論を得た。

【0007】本発明は、このような知見に基づくものである。即ち、上記の目的は、本発明の、基油と、金属石けん系化合物またはウレア化合物から選択される増ちょう剤と、粒径2μm以下の無機系化合物充填剤とを含有することを特徴とするグリース組成物により達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明のグリース組成物に関してより詳細に説明する。

【無機系化合物充填剤】

50 (組成) 上述の通り、増ちょう剤が形成するゲル構造を

3

補強する材料となれば良く、特に制約はない。望ましくは、それ自身増ちょう効果を示す化合物であれば、補強効果はより大きい。具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 PZT 等の金属酸化物や、ベントナイト、スメクタイト、雲母等の(合成)粘土鉱物、 Si_3N_4 、 ZrN 、 CrN 、 TiAlN 等の金属窒化物、 SiC 、 TiC 、 WC 等の金属炭化物を挙げることができる。また、これらは基油や増ちょう剤との親和性を改善するため、表面を親油性に改質したものを用いても良い。上記に挙げた無機系化合物の中では、それ自身増ちょう作用を備える金属酸化物や粘土鉱物が好ましい。

【0009】(粒子径) 転がり軸受用グリース組成物として、支障をきたさない程度の粒径である。転がり軸受では、一般的に粒子径がおよそ $2\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒子は異物(ゴミ)として作用し、硬い粒子の場合には軸受軌道や転動体表面の摩耗を促進し、軸受の早期損傷の原因となる。また、軸受音響特性を悪くする場合がある。従って、粒子径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。さらに、軸受潤滑寿命を考慮すれば、用いる粒子径が基油の油膜より小さいことが望ましい。一般的に、軸受が使用される条件で形成される基油の油膜厚さは約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であるため、より好ましくはこれ以下の粒径が望ましい。また、形状は球形に近いほど好ましいが、上記の大きさの範囲であれば、多面体(立方体や直方体等)や極端には針状でも構わない。

【0010】(濃度) 本発明のグリース組成物は、密封転がり軸受に使用されることを考慮すれば、その混和ちょう度としてN L G IでN o. 3からN o. 1に調整されることが望ましく、増ちょう剂量はグリース全量に対して概ね $10\sim35\text{ wt\%}$ が配合される。これに対して無機系化合物充填剤は、グリース全量に対して $0.05\sim1.5\text{ wt\%}$ が望ましい。これより少ないと補強効果が十分得られないし、これより多いと充填剤の粒子数が増大し、軸受音響特性や、摩耗が増大して軸受潤滑寿命へ悪影響を及ぼすことが懸念される。さらに、補強効果をより確かにし、潤滑寿命への悪影響を考慮するなら、 $0.1\sim1.0\text{ wt\%}$ が望ましい。

【0011】[金属石けん系、ウレア化合物系増ちょう剤] ゲル構造を形成し、基油をゲル構造中に保持する能力があれば、特に制約はない。例えばLi、Na等からなる金属石けん、Li、Na、Ba、Ca等から選ばれる複合化金属石けん等の金属石けん類、ジウレアやポリウレア等のウレア化合物を適宜選択して使用できる。金属石けんは音響特性は良好であるが、漏洩性を考慮すれば、複合化金属石けんが好ましい。また、特に耐熱性を必要とする場合には、ウレア化合物が好ましい。増ちょう剤はその分子または結晶が鎖状に連なってグリース組成物中に一様に分散してゲル構造を形成するが、更に無機系化合物充填剤がこれら増ちょう剤分子や結晶間に入

10

4

り込むことで、ゲル構造を強化するものと考えられる。従って、はくり防止効果を備える増ちょう剤(例えば、前記特開平5-98280号、特開平5-194979号および特開平5-263091号各公報の末端が芳香族系炭化水素基主体のジウレア化合物)を配合したグリース組成物では、はくり防止効果が更に向上し、はくり防止効果は無いものの、潤滑性に優れた増ちょう剤(例えば、前記特開平3-79698号、特開平5-140576号および特開平6-17079号各公報の末端がシクロヘキシル基主体のジウレア化合物)を配合したグリース組成物では、潤滑性に加えてはくり防止効果が付与される。

20

【0012】[基油] 特に限定されず、通常、潤滑油の基油として使用されている油は全て使用することができる。好ましくは、低温流動性不足による起動トルクの増大や、高温で油膜が形成され難いために起こる焼付きを割るために、 40°C における動粘度が、好ましくは $10\sim400\text{ mm}^2/\text{s}$ 、特に好ましくは $20\sim250\text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらに好ましくは $40\sim150\text{ mm}^2/\text{s}$ である基油が望ましい。この動粘度は、通常ガラス式毛管式粘度計により測定した際の値を基準とすることができる。また、軸受潤滑寿命の延長を計るためには、エステル油、特にポリオールエステル油を基油の 10 wt\% 以上含有させることが望ましい。

20

【0013】具体例としては、鉱油系、合成油系または天然油系の潤滑基油などが挙げられる。前記鉱油系潤滑基油としては、鉱油を減圧蒸留、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、硫酸洗浄、白土精製、水素化精製等を、適宜組み合わせて精製したものを用いることができる。前記合成油系潤滑基油としては、炭化水素系油、芳香族系油、エステル系油、エーテル系油等が挙げられる。前記炭化水素系油としては、ノルマルバラフィン、イソバラフィン、ポリブテン、ポリイソブチレン、1-デセンオリゴマー、1-デセンとエチレンとのコオリゴマーなどのポリ- α -オレフィンまたはこれらの水素化物などが挙げられる。前記芳香族系油としては、モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、ポリアルキルベンゼンなどのアルキルベンゼン、あるいはモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン、ポリアルキルナフタレンなどのアルキルナフタレンなどが挙げられる。前記エステル系油としては、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジオクチルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジトリデシルアジベート、ジトリデシルグルタレート、メチル・アセチルリシノレートなどのジエステル、あるいはトリオクチルトリメリテート、トリデシルトリメリテート、テトラオクチルビロメリテートなどの芳香族エステル油、さらにはトリメチロールプロパンカアリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペントエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペントエリスリトールペラル

30

40

50

50

ゴネットなどのポリオールエステル、さらにまた、多価アルコールと二塩基酸・一塩基酸の混合脂肪酸とのオリゴエステルであるコンプレックスエステルなどが挙げられる。前記エーテル系油としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリプロピレングリコールモノエーテルなどのポリグリコール、あるいはモノアルキルトリフェニルエーテル、アルキルジフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、ペンタフェニルエーテル、テトラフェニルエーテル、モノアルキルテトラフェニルエーテル、ジアルキルテトラフェニルエーテルなどのフェニルエーテルなどが挙げられる。その他の合成潤滑基油としてはトリクレジルfosfate、シリコーン油、パーカルオロアルキルエーテル油などが挙げられる。これらの基油は、単独または混合物として用いることができ、上述した好ましい動粘度に調整される。

【0014】〔その他の添加剤〕本発明のグリース組成物は、前記無機系化合物充填剤、増ちょう剤及び基油を必須成分とするものであるが、必要に応じて以下の添加剤を単独または複数組み合わせて含有させても良い。その配合量は、全体としてグリース全量の20wt%以下である。

酸化防止剤：アミン系、フェノール系、イオウ系、ジチオリン酸亜鉛等。

防錆剤：有石油スルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、ソルビタンエステル等。

油性剤：脂肪酸、植物油等。

金属不活性剤：ベンゾトリアゾール、亜硝酸ソーダ等。

極圧添加剤：塩素系、イオウ系、リン系、ジチオリン酸亜鉛、有機モリブデン等。

粘土指数向上剤：ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリスチレン等。

【0015】〔製法〕本発明のグリース組成物を調製するには、基油中で増ちょう剤を反応させて得られる。無機系化合物充填剤は、前記の反応時に配合することが好ましい。また、予め増ちょう剤でグリース組成物を得た後、無機系化合物充填剤を混合して得ることも可能である。ただし、ニーダーやロール等で無機系化合物充填剤を添加した後十分攪拌し、均一分散させる必要がある。この処理を行う時は、加熱するのも有効である。尚、上記製法において、無機系化合物充填剤以外の添加剤は、無機系化合物充填剤と同時に添加することが工程上好ましい。

【0016】〔実施例〕以下に、実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。グリース組成を表4に示す。また、増ちょう剤、基油、無機系化合物充填剤の各組成を表1～表3に示す。表1においてMD Iは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの略であり、

ウレア化合物は該MD I 1モルに対して表中のアミンを合計で2モル反応させたものである。また、配合番号の小さいものほど、耐はくり性に優れる傾向にある。また、表3中の無機系化合物充填剤の平均粒径は、それぞれ種類1 (Al₂O₃) は13nm、種類2 (MgO-1) は10nm、種類3 (MgO-2) は200nm、種類4 (TiO₂) は21nm、種類5 (スメクタイト) は約50nmである。増ちょう剤、無機系化合物充填剤及び基油の種類を表4及び表5に示す如く変えてグリース組成物を作成した。尚、配合量は、増ちょう剤、無機系化合物充填剤及び基油の総量を970gとし、その他アミン系酸化防止剤、スルフォネート系錆止め剤を総量で30g加え、総量1000gのグリース組成物とした。そして、これらのグリース組成物につき、以下に示す試験を行い、その結果を表4及び表5に示した。

【0017】〔音響試験〕接触ゴムシール付き密封深溝玉軸受（内径φ17mm、外径φ47mm、幅14mm）内に2.4gの試験グリース組成物を封入し、1800rpmで30秒間回転させた後の音響を測定した。

20 測定結果をアンデロン値（数値）で表4に示すと共に、通常の判定基準である6アンデロン値以下を合格とした。ここで6アンデロン以下を合格としたのは、ウレア系市販グリースの音響レベルと同等以上との判断からである。試験回数は2回である。

【0018】〔軸受はくり寿命試験〕はくり寿命試験は、軸受を急加減速させることで評価した。即ち、接触ゴムシール付き密封深溝玉軸受（内径φ12mm、外径φ37mm、幅12mm、プラスチック保持器付き）に試験グリース組成物を1.0g封入し、外輪回転速度1000rpm～6000rpmの繰り返し、室温雰囲気下、ラジアル荷重120kgfの条件で軸受を連続回転させ、軸受内輪転走面に剥離が生じ、振動が増大して停止するまでの時間を測定した。試験回数は4回である。本試験は、振動が発生するまでの時間が500hr以上であれば良好とみなし、試験は500hrで中止した。

【0019】〔高温・高速焼付き試験〕（軸受潤滑寿命試験）

実施例1～4及び比較例1～4に関して、更に軸受潤滑寿命を調べるために高温・高速焼付き試験を行った。試験方法は、接触ゴムシール付き密封深溝玉軸受（内径φ17mm、外径φ47mm、幅14mm、プラスチック保持器付き）に試験グリース組成物2.3gを封入し、内輪回転速度22000rpm、軸受外輪温度150°C、ラジアル荷重10kgf、アキシャル荷重20kgfの条件で軸受を連続回転させた。1000hrを耐久試験の指標とし、軸受外輪温度が165°C以上まで上昇した時を焼付きとし、焼付きまでの時間を測定した。なお、1000hr経過したものは良好とみなし、試験を中止した。試験回数は3回である。

【表1】

表1 増ちょう剤の配合例

(1) ウレア化合物の配合例: MD 1 mol 量に対するアミンの種類とmol 量

アミン組成	配合1	配合2	配合3	配合4
p-トルイジン	0.5	—	—	—
シクロヘキシルアミン	1.5	2.0	1.0	—
ステアリルアミン	—	—	1.0	1.0
オクチルアミン	—	—	—	1.0

(2) 金属石けんの例:

配合5 リチウムステアレート

【0021】

* * 【表2】

表2 基油の配合例 (単位: 重量部)

基油組成	配合1	配合2	配合3
ジアルキルジフェニルエーテル	70	—	50
ポリ- α -オレフィン	30	100	—
ポリオールエステル	—	—	50
基油粘度 (mm ² /sec. 40°C)	80	48	55

【0022】

* * 【表3】

表3 無機系化合物充填剤の種類

種類	組成	商品名	製造元
種類1	Al ₂ O ₃	Aluminum Oxide C	日本エアロジル株式会社
種類2	MgO-1	高純度超微粉マグネア100A	宇部化学工業株式会社
種類3	MgO-2	高純度超微粉マグネア2000A	宇部化学工業株式会社
種類4	TiO ₂	Titanium Dioxide P25	日本エアロジル株式会社
種類5	スメクタイト	ルーセンタイトSAN	コープケミカル株式会社

【0023】

★ ★ 【表4】

表4 結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
増ちょう剤	配合4 15wt%	配合3 15wt%	配合1 9wt%	配合2 22wt%	配合3 15wt%	配合1 10wt%	配合5 20wt%	配合2 22wt%	配合4 15wt%
無機系化合物 充填剤	種類1 3wt%	種類2 3wt%	種類1 6wt%	種類2 0.05wt%	種類3 3wt%	種類2 12wt%	種類1 3wt%	種類4 3wt%	種類5 3wt%
基油	配合1	配合1	配合3	配合3	配合2	配合3	配合2	配合1	配合2
混和ちょう度 (NLGI)	No 2	No 2	No 1	No 2	No 2	No 3	No 3	No 2	No 2
初期音響評価 (アンデロン)	2.5 3.5	2.0 2.5	3.5 4.5	2.0 2.0	3.0 4.5	5.5 6.0	2.0 2.5	2.5 3.0	3.5 6.0
急加減速試験 (hr)	500以上 500 500 500								
高温・高速 焼付き試験(hr)	1000以上 1000 980	1000以上 1000 1000	1000以上 1000 1000	1000以上 1000 1000					

【0024】

* * 【表5】

表5

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
増ちょう剤	配合1 9wt%	配合2 22wt%	配合3 15wt%	配合4 15wt%	配合5 18wt%		配合2 22wt%	配合3 15wt%
無機系化合物 充填剤						種類3 20wt%	種類2 0.01wt%	Fe ₂ O ₃ 3wt%
基油	配合1	配合3	配合2	配合1	配合2	配合2	配合2	配合1
混和ちょう度 (NLGI)	No 1	No 2	No 2	No 2	No 2	No 1	No 2	No 2
初期音響評価 (アンデロン)	2.5 3.5	2.5 2.5	2.5 2.5	2.0 2.5	1.5 2.0	20 38	2.0 2.5	6.0 7.5
急加減速試験 (hr)	500以上 460 380 310	480 420 340 290	270 250 220 200	310 220 180 150	210 180 150 95		450 450 380 320	100以下* 100以下
高温・高速 焼付き試験(hr)	1000以上 880 810	1000以上 1000 1000	380 420 590	1000以上 960 790				

*): 軸受軌道面の摩耗により振動増大し、継続不能と判断して中止した。

【0025】以上の試験結果から、下記の考察が得られた。比較例のグリース組成物は、増ちょう剤の配合番号の小さいものほど耐はくり性に優れる。これらに本発明の無機系化合物充填剤を配合すると、何れの場合も初期音響に悪影響を及ぼすことなく、軸受はくり寿命が延長することが確認された。更に、軸受潤滑寿命に関して

※も、実施例1～4のグリース組成物は無機系化合物充填剤を配合しない場合（比較例1～4）に比べ、同等以上の結果が得られた。また、比較例6から、無機系化合物充填剤の配合量が本発明で特定した範囲よりも多いと音響特性が極端に悪くなり、比較例7から、無機系化合物充填剤の配合量が本発明で特定した範囲よりも少ないと

11

軸受はくり寿命に効果が無いことが確認された。更に、比較例8として、粒径が本発明で特定した範囲外である平均粒径5μmのマグネタイト(Fe₃O₄)粒子を用いて表1に示す如くグリース組成物を作成し、上記と同様の音響試験及び軸受はくり寿命試験を行ったところ、初期音響特性及び軸受はくり寿命とも満足できる結果が得られなかった。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、はくり防止効果を備える増ちょう剤を配合したグリース組成物では、はくり防止効果が更に向上し、はくり防止効果は無いものの、潤滑性に優れた増ちょう剤を配合したグリース組成物では、潤滑性に加えてはくり防止効果が付与される。このように、グリース組成物が元来備える性能に、はくり防止作用を付加させることができ、特

12

にオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間ブーリ、電動ファンモータ、水ポンプ等の自動車電装部品、エンジン補機等の転がり軸受に好適に使用できる。

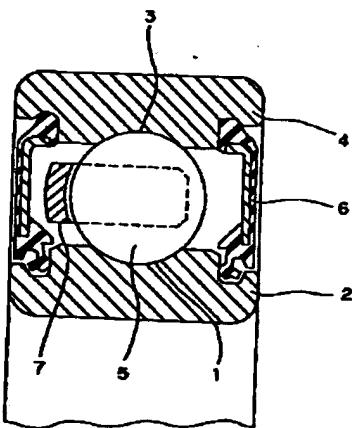
【図面の簡単な説明】

【図1】転がり軸受の一種である接触ゴムシール付密閉深溝玉軸受を示す要部断面図である。

【符号の説明】

- 1 内輪軌道
- 2 内輪
- 3 外輪軌道
- 4 外輪
- 5 転動体(玉)
- 6 シール板
- 7 保持器

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 10 M 125:10

125:26

117:02

125:02

125:30)

C 10 N 10:02

20:02

30:06

40:02

50:10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 中 道治

神奈川県藤沢市鶴沼神明一丁目5番50号

日本精工株式会社内